

# METHOD FOR PRODUCING OPTICALLY COMPENSATING FILM AND POLARIZING PLATE

**Publication number:** JP2002302561 (A)

**Publication date:** 2002-10-18

**Inventor(s):** ITO YOJI +

**Applicant(s):** FUJI PHOTO FILM CO LTD +

**Classification:**


- international: **G02B5/30; C08J5/12; C08J7/00; C08J7/04; G02F1/1335; G02F1/13363; G02B5/30; C08J5/12; C08J7/00; G02F1/13; (IPC1-7): C08J7/00; C08J5/12; C08J7/04; G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363; C08L1/12**

- European:

**Application number:** JP20010107436 20010405

**Priority number(s):** JP20010107436 20010405

**Also published as:**

 **JP4181757 (B2)**

## Abstract of JP 2002302561 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an optically compensating film, capable of optically compensating a liquid crystal cell by coating a liquid crystalline compound on a cellulose acetate film, and further to provide a method for producing a polarizing plate capable of improving light leakage and striped unevenness, and capable of providing a large liquid crystal display device having high display quality and high brightness by arranging the optically compensating film on one surface of a polarizing film.; **SOLUTION:** The optically compensating film is produced by subjecting a cellulose acetate film having a protecting layer formed on one surface to a saponification treatment to carry out the saponification treatment only of one surface on which the protecting layer is not formed, forming an oriented layer on the surface subjected to the saponification treatment, and coating an optically anisotropic layer comprising a liquid crystalline compound on the oriented layer to produce an optically compensating film. The polarizing plate is produced by peeling the protective layer of the optically compensating film, subjecting the peeled surface of the cellulose acetate to the saponification treatment, and laminating the surface subjected to the saponification treatment on one surface of the polarizing film.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-302561  
(P2002-302561A)

(43)公開日 平成14年10月18日(2002. 10. 18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 7/00	C E P	C 0 8 J 7/00	C E P A 2 H 0 4 9
5/12		5/12	2 H 0 9 1
7/04		7/04	Z 4 F 0 0 6
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	4 F 0 7 1
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 4 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-107436(P2001-107436)

(22)出願日 平成13年4月5日(2001. 4. 5)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 伊藤 洋士

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償フイルムおよび偏光板の製造方法

## (57)【要約】

【課題】セルロースアセテートフイルム上に液晶化合物を塗設することにより液晶セルを光学的に補償し得る光学補償フイルムの製造方法およびこの光学補償フイルムを偏光膜の片側に配置することにより、光漏れやスジ状ムラを改良し、表示品位の高い大型、かつ高輝度の液晶表示装置を与え得る偏光板の製造方法を提供する。

【解決手段】セルロースアセテートフイルムの一方向の面に保護層を設けてケン化処理を施して保護層を設けていない片面のみをケン化処理し、ケン化処理されたフイルム表面上に配向層を設け、配向層上に液晶性化合物からなる光学異方層を塗設して光学補償フイルムを製造し、この光学補償フイルムの保護層を剥離し、剥離したセルロースアセテート面をケン化処理し、該ケン化処理面を偏光膜の片面に張り合わせて偏光板を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースアセテートフィルムの一方向面に保護層を設けてケン化処理を施すことにより保護層を設けていない片面のみをケン化処理し、ケン化処理されたフィルム表面上に配向層を設け、配向層上に液晶性化合物からなる光学異方層を塗設することを特徴とする光学補償フィルムの製造方法。

【請求項 2】 セルロースアセテートフィルムの厚みが  $10 \sim 70 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の光学補償フィルムの保護層を剥離し、剥離したセルロースアセテート面をケン化処理し、該ケン化処理面を偏光膜の少なくとも片面に張り合わせることを特徴とする偏光板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、液晶表示体等に広く用いられている光学補償フィルムおよび光学補償フィルム付き偏光板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。現在主流である TN モード TFT 液晶表示装置においては、特開平 8-50206 号公報に記載のように光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなる等の問題点があった。

【0003】 特開平 1-68940 号公報には、偏光フィルムの片面に位相差板、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この発明の位相差フィルムは、熱等の歪みにより位相差が発生しやすく、耐久性に問題のあることがわかった。歪みによる位相差発生の問題に対し、特開平 7-191217 号公報および欧州特許 0911656A2 号明細書には、透明支持体上にディスコティック化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償フィルムを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで液晶表示装置を厚くすることなく、上述の耐久性に関する問題を解決した。

【0004】 しかし、17 インチ以上の高輝度大型パネルに該光学補償フィルムを保護フィルムに用いた偏光板を装着したところ、上述の熱歪みによる光漏れは完全に無くならないことが判明した。さらには、高輝度化に伴い、新たにスジ状のムラが顕在化することが判明した。

【0005】 本発明者の鋭意研究により、この光漏れが下記の 2 つの原因であることが判明した。1 つは、湿熱条件の変化によるポリマーフィルムの膨張あるいは収縮が光学補償シート全体として抑制され、光学補償シート

の光学特性が変化することにより、もう 1 つは、バックライト等の点灯により、光学補償シート面内に温度分布が生じ、その熱歪みが同様の光学特性を引き起こすことによる。特にセルロースエステルのような水酸基を有するポリマーでは環境の影響が大きいことが判明した。すなわち、光漏れを無くするためには、光学補償シートの光学特性変化を小さくし、さらに光学補償シートに加わる温度分布を小さくすればよい。さらに本発明者が研究したところ、この光学特性変化は、光学補償シートの光弾性係数、厚み、環境による仮想歪み、および弾性率の積で決定されることがわかった。従って、光学補償シートの光弾性係数を下げ、厚みを薄くし、さらに環境による歪みを小さく、弾性率を小さくすることで、光漏れは著しく低減されるのである。次に、温度分布に関しては、光学補償シートの熱伝導率を上げることで低減され、光漏れも低減される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの光漏れの低減がなされても、スジ状のムラに対しては効果はなく、解決手段が求められていた。本発明者は、鋭意研究により、スジ状のムラはセルロースアセテートフィルムの平面性の悪化により発生することを見出した。さらに研究を押し進めた結果、セルロースアセテートフィルムの平面性はセルロースアセテートフィルムと光学異方層もしくは配向膜との密着を付与するために設けられた溶剤系の下塗り層により悪化することがわかった。すなわち、セルロースアセテートフィルムの平面性を悪化させないためには、セルロースアセテートフィルムに下塗り層を設けず、光学異方層もしくは配向膜との密着を付与することができればよく、本発明者の研究の結果、セルロースアセテートフィルム表面を蝕化処理することで平面性を損なわずに、密着付与することに成功した。しかしながら、ケン化処理を両面に行うと、ケン化面とケン化面が接触し、ブロッキングが生じたり、配向膜を設けないケン化面と配向膜（特に水系）が接触するとやはりブロッキングが生じたり、配向能変化が生じるといった問題が生じた。

【0007】 本発明の目的は、セルロースアセテートフィルム上に液晶化合物を塗設することにより、液晶セルを光学的に補償し得る光学補償フィルムの製造方法およびこの光学補償フィルムを偏光膜の片側に配置することにより、表示品位の高い大型、かつ高輝度の液晶表示装置を与え得る偏光板の製造方法を提供することにある。特に、本発明の目的は、光漏れやスジ状ムラを改良し、ブロッキングが生じない、上記光学補償フィルムを用いた偏光板の製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記構成の光学補償フィルムおよび偏光板の製造方法が提供され、本発明の上記目的が達成される。

10

20

30

40

50

1. セルロースアセテートフィルム的一方の面に保護層を設けてケン化処理を施すことにより保護層を設けていない片面のみをケン化処理し、ケン化処理されたフィルム表面上に配向層を設け、配向層上に液晶性化合物からなる光学異方層を塗設することを特徴とする光学補償フィルムの製造方法。

2. セルロースアセテートフィルムの厚みが10～70 μmであることを特徴とする上記1に記載の光学補償フィルムの製造方法。

3. 上記1または2に記載の光学補償フィルムの保護層を剥離し、剥離したセルロースアセテート面をケン化処理し、該ケン化処理面を偏光膜の少なくとも片面に張り合わせることを特徴とする偏光板の製造方法。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者は、従来の厚み以下で、副作用なしに液晶セルを光学的に補償することに成功し、更に安価に大量生産できる製造方法を見出した。スジ状のムラの発生を防ぐには、光学異方層を塗設する側のセルロースアセテートフィルム面を鹸化することで、密着付与することが好ましい。偏光板にする際に再度鹸化されるために、光学異方層側の面のみを鹸化処理することが好ましく、この具体的方法としては、セルロースアセテートフィルムの片面にラミネートを施し、鹸化する方法が好ましく用いられる。額縁状の透過率アップを防止するには、セルロースアセテートフィルムの厚みを10～70 μmとすることが好ましく、さらに好ましくは20～60 μmであり、30～50 μmとすることが最も好ましい。セルロースアセテートフィルムの光弾性係数は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Kg}$ 以下であることが好ましい。弾性率は、3000 MPa以下が好ましく、さらに好ましくは2500 MPa以下である。仮想歪みを小さくするには、二軸延伸によりポリマー分子の面配向を高めるか、もしくは、吸湿膨張係数を $30 \times 10^{-5} / \text{cm}^2/\% \text{RH}$ 以下とすることが好ましく、 $15 \times 10^{-5} / \text{cm}^2/\% \text{RH}$ 以下とすることが更に好ましく、最も好ましくは $10 \times 10^{-5} / \text{cm}^2/\% \text{RH}$ 以下である。ここで、吸湿膨張係数は一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量で示す。さらに本発明のセルロースアセテートフィルムの熱伝導率は1 W/m・K以上であることが好ましい。上記の光学補償シートおよび上記の光学補償シートを保護膜として用いた偏光板は、TN (Twisted Nematic) 型、MVA (Multi-domain-Vertical-Aligned) 型、OCB (Optical-Compensated-Birefringence) 型の液晶表示装置に有利に用いることができる。以下、本発明の方法をさらに詳細に説明する。

【0010】〔セルロースアセテート〕本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。酢化度とは、セルロース単位重量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、

ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$  ( $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量)で示される分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.0～1.7であることが好ましく、1.3～1.65であることがさらに好ましく、1.4～1.6であることが最も好ましい。

【0011】〔レターデーション上昇剤〕セルロースアセテートフィルムは必要によりレターデーションを調整することができる。フィルムの $R_e$ レターデーション値および $R_{th}$ レターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

式(I):  $R_e = (n_x - n_y) \times d$

式(II):  $R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

上記式(I)および(II)において: $n_x$ は、フィルム面内の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率である。 $n_y$ は、フィルム面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率である。 $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率である。 $d$ は、フィルムの厚さ( $n_m$ )である。

【0012】本発明では、セルロースアセテートフィルムの $R_e$ レターデーション値を0～70 nmであり、そして $R_{th}$ レターデーション値が70～400 nmに調節することが好ましい。液晶表示装置に二枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムの $R_{th}$ レターデーション値は70～250 nmであることが好ましい。液晶表示装置に一枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムの $R_{th}$ レターデーション値は150～400 nmであることが好ましい。なお、セルロースアセテートフィルムの複屈折率( $\Delta n: n_x - n_y$ )は、0.00～0.002であることが好ましい。また、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.001～0.04であることが好ましい。

【0013】レターデーションを調整するため、公知のレターデーションを調整する化合物を用いればよく、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。このような芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲で使用するが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05～15質量部の範囲で使用するがより好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。二種類以上の芳

香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0014】芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。好ましい芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が挙げられ、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

【0015】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直接結する場合および(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。

【0016】(a)の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フトラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合

であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環を形成してもよい。また、(b)の単結合で二つの芳香族環を結合し、さらに(c)の連結基でそれぞれの芳香族環を結合し、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0017】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

- c 1:  $-CO-O-$
- c 2:  $-CO-NH-$
- c 3:  $-アルキレン-O-$
- c 4:  $-NH-CO-NH-$
- c 5:  $-NH-CO-O-$
- c 6:  $-O-CO-O-$
- c 7:  $-O-アルキレン-O-$
- c 8:  $-CO-アルケニレン-$
- c 9:  $-CO-アルケニレン-NH-$
- c 10:  $-CO-アルケニレン-O-$
- c 11:  $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$
- c 12:  $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$
- c 13:  $-O-CO-アルキレン-CO-O-$
- c 14:  $-NH-CO-アルケニレン-$
- c 15:  $-O-CO-アルケニレン-$

【0018】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0019】アルキル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキ

シエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0020】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0021】アルキルチオ基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジ

エチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

【0022】レターデーション上昇剤の分子量は、300～800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、PCT/JPO0/02619号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【0023】〔セルロースアセレートフィルム of 製造〕本発明のセルロースアセレートフィルムは、ソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトン、炭素原子数が3～12のエステルおよび炭素原子数が1～6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0024】炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサソラン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセレート、エチルアセレートおよびペンチルアセレートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセレート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25～75モル%であることが好ましく、30～70モル%であることがより好ましく、35～65モル%であることがさらに好ましく、40～60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハ

ロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0025】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に 10～40 質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10～30 質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0～40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は 40℃以上であり、好ましくは 60～200℃であり、さらに好ましくは 80～110℃である。

【0026】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0027】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に 10～40 質量

%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10～30 質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0028】次に、混合物を -100～-10℃、好ましくは -80～-10℃、さらに好ましくは -50～-20℃、最も好ましくは -50～-30℃ に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして 100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0029】さらに、これを 0～200℃、好ましくは 0～150℃、さらに好ましくは 0～120℃、最も好ましくは 0～50℃ に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして 100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0030】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート

（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した 20 質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス 10℃程度の温度で保つ必要がある。ただ

し、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0031】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18～35質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0032】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて2層以上の流延でフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0033】2層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭6

1-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルム流延方法でもよい。

【0034】或いは2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアセテート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアセテート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらに、本発明では、セルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0035】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押出ることが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出することができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0036】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが



含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEP および DPP が特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の 0.1~25 質量%であることが好ましく、1~20 質量%であることがさらに好ましく、3~15 質量%であることが最も好ましい。

【0037】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平 3-199201 号、同 5-1907073 号、同 5-194789 号、同 5-271471 号、同 6-107854 号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液 (ドープ) の 0.01~1 質量%であることが好ましく、0.01~0.2 質量%であることがさらに好ましい。添加量が 0.01 質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が 1 質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (滲み出し) が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、トリベンジルアミン (TBA) を挙げることができる。セルロースアセテートフィルムには、ポリエステル-ウレタンを含有させてもよい。そのようなポリエステル-ウレタンは特開平 5-19703 に記載されている。

【0038】[高熱伝導性粒子]セルロースアセテートフィルムの熱伝導性を向上させるために様々な高熱伝導性粒子を使用する。高熱伝導性粒子としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭素、ダイヤモンド、金属等を挙げることができる。フィルムの透明性を損なわないために、透明な粒子を使用することが望ましい。高熱伝導性粒子のセルロースアセテートフィルムへの配合量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 5~50 質量部の範囲で充填するのがよい。配合量が 5 質量部未満であると熱伝導の向上が乏しく、また 50 質量部を超える充填は、生産性の面で困難かつセルロースアセテートフィルムが脆いものになってしまう。高熱伝導性粒子の平均粒径は 0.05~80  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.1~10  $\mu\text{m}$  が好ましい。球状の粒子を用いてもよいし、針状の粒子を用いてもよい。

【0039】[二軸延伸]本発明のセルロースアセテートフィルムは、仮想歪みを低減させるために、延伸処理されることが好ましい。延伸することにより、延伸方向の仮想歪みが低減できるので、面内すべての方向で歪みを低減するために二軸延伸することが更に好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましく、ド

ープを流延した後、バンドもしくはドラムより剥ぎ取り、幅方向 (長手方法) に延伸した後、長手方向 (幅方向) に延伸される。幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭 62-115035 号、特開平 4-152125 号、同 4-284211 号、同 4-298310 号、同 11-48271 号などに記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること (好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸) もできる。フィルムの延伸倍率 (元の長さに対する延伸による増加分の比率) は、5~50% が好ましく、さらに好ましくは 10~40%、最も好ましくは 15~35% である。

【0040】これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明のセルロースアセテートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0041】[保護層]本発明で、トリアセチルセルロースフィルムの一方の面に設けられる保護層は、剥離可能であっても、実質的に剥離不能であってもよい。ここで、「実質的に剥離不能」とは、トリアセチルセルロースフィルム及び/又は保護層の破壊を伴うことなしには剥離することができないことを意味する。

【0042】剥離可能な保護層は、トリアセチルセルロースフィルムを膨潤させない溶液に溶解するフィルム形成性樹脂を塗布した後乾燥させたり、硬化性樹脂液を塗布・硬化させる場合、粘着層を有する粘着フィルムを貼着する場合の他、トリアセチルセルロースフィルムと非相溶性の樹脂を共押し出しによって積層する等の、何れの方法で設けられたものであってもよいが、少なくとも後工程のケン化に耐え得る層であることが必要である。

【0043】本発明で使用するのことができる保護層の素材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0044】粘着フィルムを使用する場合には、ケン化処理後、すぐ剥がしてもよいし、その後の工程を経て、最終形態 (粘着剤塗布品、反射板貼合品等) として完成

した後に剥がしてもよい。粘着フィルムとしては、トリアセチルセルロースフィルムの表面がケン化処理によって影響されない程度にアルカリに耐性があると共に、ケン化処理後に剥がせるものであれば、どのようなフィルムでも使用できる。ただし、ケン化後の工程で高熱が必要となる場合には、熱処理前に剥がす場合を除き、所要の耐熱性を有することが必要である。粘着剤としては、ゴム系、アクリル系、シリコン系の粘着剤などが利用できる。

【0045】以上の如くして得た、種々の、片面のみがケン化されたアセチルセルロースフィルムを用い、そのケン化面側に配向層を設け、必要により、ラビング処理し、その上に液晶性化合物からなる光学異方層を設ける。保護層は偏光膜と貼合する際には剥離してから公知の方法によって偏光膜に貼合する。その際、剥離したセルロースアセテート面をケン化処理してから偏光膜を貼合することが密着性の点からも好ましい。具体的には、アセチルセルロースフィルムのケン化処理を偏光膜との貼合に必要な程度（アルカリへの浸漬時間、アルカリ液温度、同濃度）行う。しかる後に、トリアセチルセルロースフィルムの処理された面に公知の方法によって偏光膜を貼合し、偏光板を得る。

【0046】〔鹸化処理〕フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を $T_g$ 以下、具体的には $150^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましい。酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。表面エネルギーは $55\text{ mN/m}$ 以上であることが好ましく、 $60\text{ mN/m}$ 以上 $75\text{ mN/m}$ 以下であることが更に好ましい。以下、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は $0.1\text{ N}\sim 3.0\text{ N}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ N}\sim 2.0\text{ N}$ であることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温 $\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $40^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」

（リアライズ社 1989. 12. 10 発行）に記載のように接触角法、湿润熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0047】〔液晶性化合物〕本発明に用いられる液晶性化合物は、棒状液晶でも、ディスコティック液晶でも良

く、またそれらが高分子液晶、もしくは低分子液晶、さらには、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含む。棒状液晶の好ましい例としては、特開2000-304932号公報に記載されており、段落番号0016～0033を参考にすることができ、具体例としてもそこに記載の(N1)～(N47)を挙げることができる。本発明で用いられる液晶性化合物として最も好ましいのは、ディスコティック液晶である。

【0048】本発明のディスコティック液晶の例としては、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、前記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載されている。

【0049】本発明の光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造単位の面が、透明支持体面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造単位の面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0050】上記ディスコティック構造単位の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的增加、連続的減少、間欠的增加、間欠的減少、連続的增加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化等を挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方

向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでも、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

【0051】上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相一固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

【0052】例えば、支持体側のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0053】上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1～50質量%（好ましくは5～30質量%）の量にて使用される。

【0054】上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～10質量%（好まし

くは0.1～8質量%、特に0.1～5質量%）の量にて使用される。光学異方性層の厚さは（複数の光学異方性層を設ける場合は、それぞれ独立に）、0.1～20μmであることが好ましく、0.5～15μmであることがさらに好ましく、1～10μmであることが最も好ましい。

【0055】本発明の光学補償シートは、セルロースアセテートフィルム、その上に設けられた配向膜（配向層）及び配向膜（配向層）上に形成されたディスコティック液晶からなる光学補償シートであって、配向膜が架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜が好ましい。ここで、配向膜は配向層と同義である。

【0056】[配向膜]本発明で用いられる配向膜は、架橋された2種のポリマーからなることが好ましい。少なくとも1種のポリマーが、それ自体架橋可能なポリマーであっても、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。上記配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、pH変化等により、ポリマー間で反応させて形成するか；あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成することができる。

【0057】このような架橋は、通常上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む塗布液を、透明支持体上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施されるが、最終商品の段階で耐久性が確保できればよいので、配向膜を透明支持体上に塗設した後から、最終の光学補償シートを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なってもよい。配向膜上に形成される円盤状構造を有する化合物（光学異方層）の配向性を考えると、円盤状構造を有する化合物の配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。すなわち、透明支持体上に、ポリマー及び該ポリマーを架橋することができる架橋剤を含む塗布液を塗布した場合、加熱乾燥した後（一般に架橋が行なわれるが、加熱温度が低い場合にはディスコティックネマチック相形成温度に加熱された時に更に架橋が進む）、ラビング処理を行なって配向膜を形成し、次いでこの配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物を含む塗布液を塗布し、ディスコティックネマチック相形成温度以上に加熱した後、冷却して光学異方層を形成する。

【0058】本発明の配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論両方可可能なポリマーもある。上記ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、スチレン/ビニ

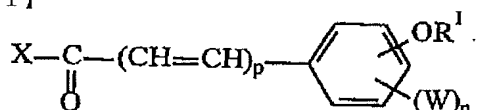
ルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーであり、さらにゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0059】上記ポリマーの中で、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールが好ましく、重合度の異なるポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが最も好ましい。ポリビニルアルコールとしては、例えば鹸化度70~100%のものであり、一般に鹸化度80~100%のものであり、より好ましくは鹸化度85~95%のものである。重合度としては、100~3000のも範囲が好ましい。変性ポリビニルアルコールとしては、共重合変性したもの(変性基として、例えば、COONa、Si(OX)<sub>3</sub>、N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・Cl、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COO、SO<sub>3</sub>、NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>等が導入される)、連鎖移動により変性したもの(変性基として、例えば、COONa、SH、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>等が導入されている)、ブロック重合による変性をしたもの(変性基として、例えば、COOH、CONH<sub>2</sub>、COOR、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等が導入される)等のポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。これらの中で、鹸化度80~100%の未変性~変性ポリビニルアルコールであり、より好ましくは鹸化度85~95%の未変性ないしアルキルチオ変性ポリビニルアルコールである。

【0060】変性ポリビニルアルコールとして、特に、下記一般式(1)：

【0061】

【化1】

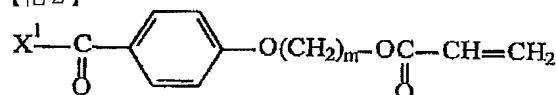


【0062】(但し、R<sup>1</sup>は無置換のアルキル基又はアクリロイル基、メタクリロイル基あるいはエポキシ基で置換されたアルキル基を表し、Wはハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、Xは活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表し、pは0または1を表し、そしてnは0~4の整数を表す。)で表される化合物とポリビニルアルコ

ールとの反応物が好ましい。上記反応物(特定の変性ポリビニルアルコール)は、さらに、下記一般式(2)：

【0063】

【化2】



【0064】(但し、X<sup>1</sup>は活性エステル、酸無水物及び酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表し、そしてmは2~24の整数を表す。)で表される化合物とポリビニルアルコールとの反応物が好ましい。

【0065】上記一般式(1)および一般式(2)により表される化合物と反応させるために用いられるポリビニルアルコールとしては、上記変性されていないポリビニルアルコール及び上記共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性をしたもの等のポリビニルアルコールの変性物、を挙げることができる。上記特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例としては、下記の化合物を挙げることができる。これらは、特願平7-20583号明細書に詳しく記載されている。

【0066】これらポリマーの合成方法、可視吸収スペクトル測定、および導入率yの決定方法等は、特開平8-338913号公報に詳しく記載がある。

【0067】上記ポリビニルアルコール等のポリマーと共に使用される架橋剤の具体例として、下記のものを挙げることができるが、これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール(上記特定の変性物も含む)と併用する場合に好ましい。架橋剤の具体例は、例えばアルデヒド類(例、ホルムアルデヒド、グリオキサール及びグルタルアルデヒド)、N-メチロール化合物(例、ジメチロール尿素及びメチロールジメチルヒダントイン)、ジオキサン誘導体(例、2,3-ジヒドロキシジオキサン)、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物(例、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノー1-クロロピリジニウム及び1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル))、活性ビニル化合物(例、1,3,5-トリアクロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタン及びN,N'-メチレンビス-β-(ビニルスルホニル)プロピオンアミド)、活性ハロゲン化合物(例、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン)、イソオキサゾール類、及びジアルデヒド澱粉などを挙げることができる。これらは、単独または組合せて用いることができる。生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

【0068】架橋剤としては、特に限定はなく、添加量

は、耐湿性に関しては、多く添加した方が良好傾向にある。しかし、配向膜としての配向能が、ポリマーに対して50質量%を越えて添加した場合に低下することから、0.1~20質量%が好ましく、特に0.5~15質量%が好ましい。本発明で用いられる配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、特に0.5質量%以下であることが好ましい。配向膜中に1.0質量を超える量で架橋剤が含まれていると、十分な耐久性が得られない。即ち、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

【0069】本発明で用いられる配向膜は、配向膜形成材料である上記ポリマーおよび架橋剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布した後、加熱・乾燥し、同時に架橋させて、ラビング処理することにより形成することができる。また、架橋反応は、透明支持体上に塗布した後、任意の時期に行なうこともできる。そして、前記のポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましく、その比率は質量比で水：メタノールが0：100~99：1が一般的であり、0：100~91：9であることが好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。塗布方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法及びE型塗布法を挙げることができる。特にE型塗布法が好ましい。また、膜厚は0.1~10 $\mu$ mが好ましい。加熱・乾燥は、20℃~110℃で行なうことができる。十分な架橋を形成させるためには60℃~100℃が好ましく、特に80℃~100℃が好ましい。乾燥時間は1分~36時間で行なうことができる。好ましくは5分間~30分間である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合、pHは4.5~5.5、特に5が好ましい。

【0070】配向膜は、透明支持体上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。配向膜は、その上に設けられる液晶性ディスコティック化合物の配向方向を規定するように機能する。

【0071】ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維

を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

【0072】〔偏光板〕偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。更にこのセルロースアセテートフィルムの表面には反射防止層が設けられていることが好ましい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。セルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置することが好ましい。

【0073】偏光板の生産性には、保護フィルムの透湿性が重要である。偏光膜と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルム中に拡散することで、乾燥される。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境が高湿となることにより、水分が偏光膜中に入ることで偏光能が低下する。光学補償シートの透湿性は、ポリマーフィルムおよび重合性液晶化合物の厚み、自由体積、親疎水性等により決定される。偏光板の保護フィルムとして用いる場合、透湿性は100~1000 g/m<sup>2</sup>・24hrsであることが好ましく、300~700 g/m<sup>2</sup>・24hrsであることが更に好ましい。光学補償フィルムの厚みは、製膜の場合、リップ流量とラインスピード、あるいは、延伸、圧縮により調整することができる。使用する主素材により透湿性が異なるので、厚み調整により好ましい範囲にすることが可能である。光学補償フィルムの自由体積は、製膜の場合、乾燥温度と時間により調整することができる。この場合もまた、使用する主素材により透湿性が異なるので、自由体積調整により好ましい範囲にすることが可能である。光学補償フィルムの親疎水性は、添加剤により調整することができる。上記自由体積中に親水的添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。上記透湿性を独立に制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することが可能となる。

【0074】〔液晶表示装置〕上記のセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、または上記のセルロースアセテートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、ある

いは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

【0075】VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97, Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998)記載)、および(4)SURVIVALモードの液晶セル(LC 20 Dインターナショナル98で発表)、が含まれる。 \*

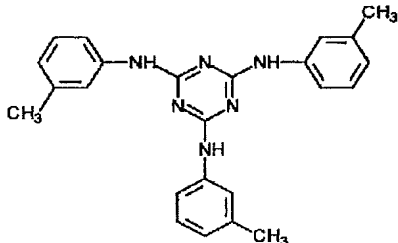
(セルロースアセテート溶液組成)

酢化度60.9%のセルロースアセテート  
トリフェニルホスフェート(可塑剤)  
ビスフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)  
メチレンクロライド(第1溶媒)  
メタノール(第2溶媒)  
1-ブタノール(第3溶媒)

【0080】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部に調製したレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0081】

【化3】



【0082】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が $40^\circ\text{C}$ となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、 $140^\circ\text{C}$ の乾燥風で、

\*【0076】OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。

【0077】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されことはない。

【0078】〔実施例1〕下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0079】

100質量部  
7.8質量部  
3.9質量部  
300質量部  
54質量部  
11質量部

残留溶剂量が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム(厚さ: $50\mu\text{m}$ )を製造した。作製したセルロースアセテートフィルム(CAF-01)について、光学特性を測定した。結果は第1表に示す。尚、光学特性は、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長 $550\text{nm}$ における $R_e$ レターデーション値および $R_{th}$ レターデーション値を測定した。

【0083】作製したセルロースアセテートフィルムの片面をサンエイ化研製フィルム(SAT-106TS)でラミネートし、 $2.0\text{N}$ の水酸化カリウム溶液( $25^\circ\text{C}$ )に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このラミネートしていない側のセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、 $63\text{mN/m}$ であった。このラミネートしていないセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を、#16のワイヤーバーコーターで $28\text{ml/m}^2$ 塗布した。 $60^\circ\text{C}$ の温風で60秒、さらに $90^\circ\text{C}$ の温風で150秒乾燥し膜を形成した。次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施し、配向膜付きセルロースアセテートフィルムを得た。

【0084】

(配向膜塗布液組成)

下記の変性ポリビニルアルコール

水

メタノール

グルタルアルデヒド（架橋剤）

10 質量部

3 7 1 質量部

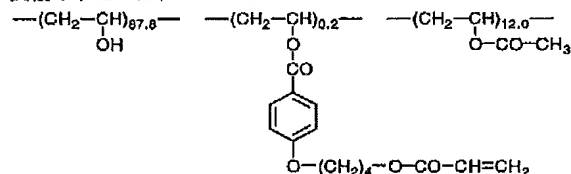
1 1 9 質量部

0.5 質量部

【0085】

【化4】

### 変性ポリビニルアルコール

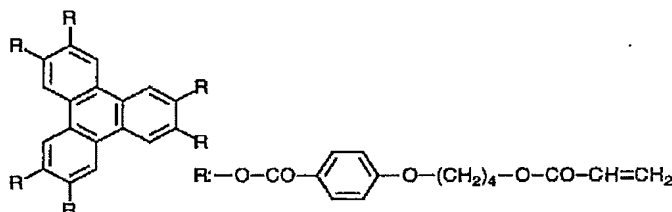


【0086】(光学異方性層の形成) 配向膜上に、下記の円盤状(液晶性)化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0、2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イースト 20  
マンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガ  
ディスコティック液晶性化合物

\* キュアー 907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) 0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6 のワイヤーバーで塗布した。これを 130 °C の恒温ゾーンで 2 分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60 °C の雰囲気下で 120 W / cm 高圧水銀灯を用いて、1 分間 UV 照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シート (KH-01) を作製した。波長 546 nm で測定した光学異方性層の R e レターゼーション値は 43 nm であった。また、円盤面と第 1 透明支持体面との間の角度 (傾斜角) は平均で 42 ° であった。

【 0 0 8 7 】

【化5】



【0088】〔実施例2〕下記の組成物をミキシングタ 30※し、セルロースアセテート溶液を調製した。  
 シンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解 ※ 【0089】

(セルロースアセテート溶液組成)

酢化度 60.9%のセルロースアセテート

トリフェニルホスフェート (可塑劑)

ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)

メチレンクロライド (第1溶媒)

メタノール（第2溶媒）

1-ブタノール (第3溶媒)

100 質量部

7. 8質量部

### 3. 9 質量部

300質量部

5 4 質量部

1 1 質量部

【0090】別のミキシングタンクに、前記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、5.5質量部であった。

【0091】得られたドープを、バンド流延機を用いて

流延した。残留溶剤量が15質量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフィルム(CAF-02)を製造した。作製したCAF-02について、エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果を第1表に示す。

【0092】

【表 1】

フィルム	レターデーション 上昇剤	Re nm	Rth nm
CAF-01	3.5質量部	8	80
CAF-02	5.5質量部	45	220

【0093】さらに、作製したCAF-02を、デジタル膜厚計（アンリツ製 K-402B）を用いて、面積1平方メートル（1m×1m）の膜厚を100点測定した。平均値は102.0μmであり、標準偏差は1.5μmであった。得られたCAF-02に対し、実施例1と同様にサンエイ化研製フィルムでラミネートした後、ケン化処理を施し、配向膜を設けた。次にセルロースアセテートフィルムの遅相軸（波長632.8nmで測定）と45°の方向にラビング処理を実施し、配向膜付きセルロースアセテートフィルムを得た。

【0094】（光学異方性層の形成）この配向膜上に、前記の円盤状（液晶性）化合物41.01g、エチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35g、増感\*

剤（カヤキュアーDETX、日本化薬（株）製）0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層付き光学補償シート（KH-02）を形成した。このKH-02について波長546nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は38nmであった。また、円盤面と第1透明支持体面との間の角度（傾斜角）は平均で40°であった。

【0095】〔比較例1〕アルカリ鹼化処理の代わりに、下記の下塗りを施す以外は、実施例1と同様にし、光学補償フィルム（KH-H1）を作成した。

【0096】（下塗り層の作製）上記セルロースアセテートフィルム（CAF-01）に下記組成の塗布液を28cc/m<sup>2</sup>塗布乾燥し、0.1μmのゼラチン層を塗設した。

ゼラチン	0.542質量部
ホルムアルデヒド	0.136質量部
サリチル酸	0.160質量部
アセトン	39.1質量部
メタノール	15.8質量部
メチレンクロライド	40.6質量部
水	1.2質量部

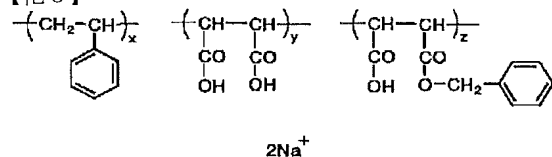
【0097】さらにその上下記組成の塗布液を7cc※ ※/m<sup>2</sup>塗布乾燥した。

下記アニオン性共重合体（x:y:z=50/25/25）

クエン酸モノエチルエステル	0.079質量部
アセトン	1.01質量部
メタノール	20質量部
水	87.7質量部
	4.05質量部

【0098】

【化6】



40★【0099】さらに上記と反対側の層に下記組成の塗布液を25cc/m<sup>2</sup>塗布乾燥し、バック層を設けた。

セルロースジアセテート（酢化度55%）	0.656質量部
シリカ系マツト剤（平均粒径1μ）	0.065質量部
アセトン	67.9質量部



【0100】〔実施例3〕実施例1で作成したKH-01のサンエイ化研製フィルムを剥離した後、アルカリ蝕蚀処理（2.0N NaOH 55℃ 2分間浸漬）した（KH-01S）。延伸処理したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上述のKH-01SをCAF-01が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光膜の透過軸とKH-01Sの遅相軸とは平行になるように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0101】〔実施例4〕実施例3において、実施例1で作製したKH-01を実施例2で作製したKH-02に置き換え、CAF-02が偏光膜側となり、さらにその遅相軸が偏光膜の透過軸と45°となるように片側に貼り付けた以外は実施例3と同様にして、偏光板を作製した。

【0102】〔比較例2〕延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、実施例3と同様にしてポリビニルアルコール系接着剤を用い\*

\*て、比較例1で作成したKH-H1をCAF-01が偏光膜側となり、さらにその遅相軸が偏光膜の透過軸と45°となるように片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

【0103】〔実施例5〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例3で作製した偏光板を、KH-01が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。併せてについても評価した。結果を第2表に示す。

【0104】

【表2】

視 野 角 (コントラスト比 $\geq 10$ 、階調反転のない範囲)			バックライト 点灯時光漏れ
上	下	左右	光漏れなし
70°	45°	160°	

【0105】なお、黒側の階調反転は、L1とL2との間の反転である。また、バックライト点灯時の光漏れについては、シャープ20インチTVに実施例5と同様の方法で実装し、常温常湿でバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視にて評価した。

【0106】〔実施例6〕

（ベンド配向液晶セルの作製）ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6 $\mu$ mに設定した。セルギャップに $\Delta n$ が0.1396の液晶性化合物（ZLI1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

※

視 野 角 (コントラスト比 $\geq 10$ 、黒側の階調反転のない範囲)		
上	下	左右
80°	80°	80°

【0107】作製したベンド配向セルを挟むように、実施例4で作製した楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を表3に示す。

【0108】

【表3】

【0109】黒側の階調反転は、L1とL2との間の反転である。

【0110】〔比較例3〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに比較例2で作製した偏光板を、KH-H1が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。

【0111】〔スジ状のムラの評価〕実施例5、6および比較例3で作成したパネルを黒表示にし、上方向から目視にてスジ状のムラを観察した。その結果を表4にまとめた。

【0112】

【表4】

液晶表示装置	スジ状のムラ
実施例5	目視確認出来ず
実施例6	目視確認出来ず
比較例3	格子状にムラ発生

\*20

\*【0113】以上の結果より、本発明の偏光板を備えた液晶表示装置は光漏れやスジ状ムラの発生に関して改良されていることが明らかである。

【0114】

【発明の効果】本発明によれば、セルロースアセテートフィルム上に液晶化合物を塗設することにより、液晶セルを光学的に補償し得る光学補償フィルムが製造され、この光学補償フィルムを偏光膜の片側に配置することにより、表示品位の高い大型、かつ高輝度の液晶表示装置を与え得る偏光板が製造される。特に、上記光学補償フィルムを用いて製造された偏光板は、液晶表示装置の光漏れやスジ状ムラの発生を抑制することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G 0 2 F 1/13363  
// C 0 8 L 1:12

識別記号

F I

テーマコード（参考）

G 0 2 F 1/13363  
C 0 8 L 1:12

Fターム（参考） 2H049 BA06 BA25 BB03 BB23 BB30  
BB49 BB51 BB54 BC02 BC03  
BC09 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FC25 FD06 LA12 LA16  
4F006 AA02 AB03 AB63 BA00 CA05  
DA04  
4F071 AA09B AA78B AF35B AG09  
AH16 CA01 CB02 CC06 CD05  
4F073 AA14 BA03 BB01 EA01 EA55